Über die blaue oder rote Schwefelsäure und verwandte Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hermann Sauer

geb. zu Altenschönbach/Ufr.

Würzburg 1956

1. Referent: Prof. Dr. F. Seel

2. Referent: Prof. Dr. F. G. Fischer

Tag der mündl. Prüfung:
22. Febr. 1957.

Sonderabdruck aus **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**
Bd. 292 · Heft 1—3 · 1957
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG
Printed in Germany

Die Chemie des Nitrosyl-Ions. XI[1])

Über die blaue oder rote Schwefelsäure und verwandte Verbindungen

Von F. SEEL und H. SAUER[2])

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Unter Stickoxyd nehmen Lösungen von Nitrosylsalzen, NO^+X^-, eine tief violettblaue oder rotviolette Farbe an, deren Intensität mit abnehmender Temperatur und steigendem Stickoxyd-Druck stark zunimmt. Die Versuche können mit jeder Lösung eines Nitrosylsalzes ausgeführt werden, in welchem das NO^+-Ion nicht solvolytisch zersetzt wird, z. B. mit Lösungen von Nitrosylschwefelsäure ($NO^+SO_4H^-$) in konzentrierter Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure oder mit Lösungen von Nitrosylsalzen der Chlorosäuren ($NO^+AlCl_4^-$, $NO^+GaCl_4^-$, $NO^+SbCl_6^-$) in flüssigem Schwefeldioxyd. Durch Bestimmung der Abhängigkeit der Farbintensität der blauen Lösungen des Stickoxyd-Additionsproduktes der Nitrosylschwefelsäure in einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure von der Konzentration des Nitrosylsalzes und vom Stickoxyd-Druck konnte gezeigt werden, daß ein Gramm-Formelgewicht Nitrosylsalz maximal ein Mol Stickoxyd addieren kann: $NO + NO^+ \rightarrow N_2O_2^+$. Die Bildungskonstante des „Stickoxydnitrosyl-ions" hat bei 20° den Wert $K = c_{N_2O_2^+}/c_{NO^+} \cdot p_{NO} = 6 \cdot 10^{-3}\ Atm^{-1}$. (Das $N_2O_2^+$-Ion ist neben dem NO^+-Ion also nur in sehr geringer Konzentration beständig.)

Durch diese Versuchsergebnisse wird eine bereits früher von MANCHOT ausgesprochene Hypothese überzeugend bestätigt, nach welcher die „blaue Schwefelsäure" des Bleikammerverfahrens ihre Farbe einem Stickoxyd-Additionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure verdankt.

Aus Messungen der Absorption des sichtbaren Lichtes in einem größeren Temperaturbereich unterhalb 0° C ergab sich, daß das $N_2O_2^+$-Ion in zwei isomeren Formen existiert, deren gegenseitige Umwandlung den Farbwechsel von blau nach karminrot verursacht, der beim Abkühlen der Lösungen von Stickoxyd-Nitrosylsalzen zu beobachten ist.

Bei hohem Stickoxyd-Druck und tiefen Temperaturen werden die festen Nitrosylsalze der Chlorosäuren ebenfalls teilsweise in Stickoxyd-Nitrosylsalze umgewandelt. Durch die Stickoxydreaktion kann fernerhin nachgewiesen werden, daß Lösungen von Distickstofftrioxyd in syrupöser Phosphorsäure Nitrosyl-polyphosphorsäuren und

[1]) X: F. SEEL u. E. DEGENER, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 101 (1956).

[2]) H. SAUER, Dissertation, Würzburg 1956.

Lösungen von Distickstofftrioxyd, Nitrosylfluorid oder Alkalimetallnitrit in wasserfreiem Fluorwasserstoff ein salzartiges Nitrosylfluorid, $NO^+F(HF)_x^-$ enthalten. „Blaue Phosphorsäure" und „violetter Fluorwasserstoff" können auf diese Weise hergestellt werden.

1. Einleitung

Wohl seit Einführung der „GAY-LUSSAC-Türme" in die Praxis der Stickoxyd-katalysierten Schwefelsäuresynthese (1842) ist die in der chemischen Literatur lange unerwähnt gebliebene[3]) Erscheinung bekannt, daß eine tief violettstichig blaue Schwefelsäure entsteht, wenn aus den Bleikammern infolge ungenügender Sauerstoffzufuhr Schwefeldioxyd in die Absorptionsanlage für Distickstofftrioxyd gelangt.

Erstmals wurde die blaue Schwefelsäure wahrscheinlich von DÖBEREINER (1813) beobachtet, als er „oxynitrogenierte Vitriolsäure" (d. h. eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, welche durch Destillation von rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure entstanden war) auf Metalle wie Zink und Eisen einwirken ließ (1)[4]). In der Literatur des Jahres 1840 findet man eine Bemerkung von ROSE[5]) über die gelegentliche Bildung einer blauen Färbung bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Schwefelsäure (2). In den Jahren 1866 und 1867 berichtete WEBER[6]) wiederholt über das Auftreten blauer Lösungen beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösungen von Nitrosylschwefelsäure (3) und Salpetersäure (4) in Schwefelsäure. [Die erstgenannte Umsetzung (3) spielt sich auch bei der Bildung der blauen Schwefelsäure im GAY-LUSSAC-Turm ab.] 1879 beobachtete LUNGE[7]) die Blaufärbung bei der Stickoxyd-Bestimmung in dem von ihm ersonnenen „Nitrometer" (5); 1894 bemerkte GURCMANN[8]) bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure die Bildung einer blauen Zone im Kathodenbereich (6). Schließlich wurde im vorigen Jahrhundert die Periode der Entdeckung von Bildungsweisen der blauen Schwefelsäure-Lösungen durch Arbeiten von SABATIER[9])[10])[11]) abgeschlossen, welche zeigten, daß die blaue Verbindung auch durch Einleiten eines Gemisches von gleichen Teilen Luft und Stickoxyd in Schwefelsäuremonohydrat (7)[9]) und ganz allgemein durch Behandeln einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure (oder Natriumnitrit) in Schwefelsäure mit den verschiedenartigsten Reduktions-

[3]) E. DIVERS, J. chem. Soc. [London] **85**, 108 (1904).

[4]) J. W. DÖBEREINER, Schweiggers J. Chem. Physik **8**, 239 (1813). (Bei der Umsetzung mit Eisen entsteht gleichzeitig der in konzentrierter Schwefelsäure violette Stickoxydkomplex des Eisen(II)-Ions.)

[5]) H. ROSE, Poggendorffs Ann. **50**, 161 (1840).

[6]) R. WEBER, Z. Chem. **9**, N.F. **2**, 329, 726 (1866); J. prakt. Chem. **100**, 37 (1867); Poggendorffs Ann. **130**, 277 (1867).

[7]) G. LUNGE, Dinglers polytechn. J. **233**, IV, 155 (1879).

[8]) A. GURCMANN, Z. anorg. Chem. **7**, 161 (1894). (Das Versuchsergebnis von GURCMANN wurde später von BERL u. SAENGER[12]) bestätigt.)

[9]) P. SABATIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **122**, 1479 (1896).

[10]) P. SABATIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **123**, 255 (1896).

[11]) P. SABATIER, Bull. Soc. chim. [3] **17**, 782 (1897).

[12]) E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 113 (1932).

mitteln (z. B. Ag, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Sb, SO_2, Zn_3P_2, Zn_3As_2, $Ba(PH_2O_2)_2$) (8)[10]) erhalten, sowie bei der Darstellung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd und rauchender Salpetersäure (9)[11]) beobachtet werden kann.

Eine Zusammenstellung der Bildungsweisen der blau gefärbten Schwefelsäure, welche noch durch einige später aufgefundene Reaktionen — Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Stickstoffdioxyd und Wasser (10)[12]), Einpressen von Stickoxyd in Schwefelsäure (11)[12]), Reduktion von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure mit Methanol und Ameisensäure (12), Einwirkung von Stickoxyd auf die gleiche Ausgangslösung (13)[13]) und Einpressen von Stickoxyd in Lösungen von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure (14, 15)[14]) — ergänzt ist, gibt Tab. 1.

Tabelle 1

Bildungsweisen der blauen Schwefelsäure-Lösung

(Die Zahlen der letzten Spalte beziehen sich auf die Textangaben und das in Abb. 4 aufgezeichnete Reaktionsschema)

NO	+ SO_4H_2	(11)
	+ $H_2SO_4 \cdot H_2O$ + O_2	(7)
$NO[SO_4H]$	+ H_2SO_4 + NO	(13)
	+ H_2SO_4 + SO_2	(3)
	+ H_2SO_4 + Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Sb	(1,7)
	+ H_2SO_4 + CH_3OH, HCOOH	(12)
	+ e^-	(6)
NO_2	+ SO_2 + H_2O	(10)
	+ H_2SO_4 + NO	(2)
HNO_3	+ NO_2 + SO_2	(9)
	+ H_2SO_4 + SO_2	(4)
	+ H_2SO_4 + NO	(15)

Im Hinblick auf die Bedeutung des für die chemische Technologie des 19. Jahrhunderts so außerordentlich wichtigen Bleikammerverfahrens ist es nicht verwunderlich, daß die blaue Schwefelsäure — heute verschwindet sie bereits aus den Lehrbüchern — das Interesse vieler Chemiker beanspruchte und sogar zu den heftigsten Diskussionen in der Fachliteratur Veranlassung gab. Um die Lösung des Rätsels der blauen Schwefelsäure haben sich insbesondere Sabatier, Trautz, Divers, Haga, Raschig, Lunge, Berl und Manchot bemüht. Da die farbgebende Komponente der blauen Schwefelsäure nicht isoliert werden

[13]) W. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 135 (1933), **213**, 255 (1933): vgl. Dissert. H. Hansen, T. H. München 1935.

[14]) Unveröffentlichte Versuche von F. Seel u. E. Völkl.

konnte und somit nicht einmal die genaue Bestimmung ihrer stofflichen Zusammensetzung möglich war, sah man sich bei der Ergründung der Natur dieses Stoffes auf Vermutungen und Analogieschlüsse angewiesen.

Eine erste Vermutung hinsichtlich der Zusammensetzung der blauen Verbindung sprach 1879 G. LUNGE aus[7]): er dachte an ein Stickstoffoxyd mit einer zwischen NO und N_2O_3 liegenden Oxydationsstufe. Später waren fast alle Chemiker, die sich mit dem Problem befaßten, der Ansicht, daß es sich bei dem blauen Stoff um eine Säure handeln müsse, und sie sprachen demzufolge auch von einer „blauen Säure"[15]). (Zu dieser Auffassung führte die vermeintliche Entdeckung von Eisen- und Kupfer-Salzen der Verbindung[16]).) Aus der auffallenden Ähnlichkeit der violettstichig blauen Farbe der Verbindung mit der violetten Farbe der Lösungen des 1844 von FREMY[17]) entdeckten und 1895 von HANTZSCH und SEMPLE[18]) als Kalium-nitrosodisulfonat erkannten Salzes schloß SABATIER 1896, daß die „blaue Säure" mit der freien Nitrosodisulfonsäure, $ON(SO_3H)_2$ identisch sei[9]). Seine Auffassung wurde von TRAUTZ[19]) übernommen und, nachdem HAGA[20]) sehr berechtigte Zweifel an ihr geäußert hatte, von DIVERS[3]) nochmals verteidigt (1904). Im folgenden Jahre (1905) veröffentlichte RASCHIG[21]) eine umfangreiche Arbeit, in welcher die blaue Säure als „Nitrosisulfosäure", $ON(OH)SO_3H$, in die Theorie der Bleikammersynthese eingebaut wurde. Die erstmals von TRAUTZ[19]) vertretene Meinung, daß die blaue Säure nicht nur ein Nebenprodukt, sondern gleichzeitig ein wichtiges Zwischenprodukt der Schwefelsäuresynthese sei, wurde ebenso wie die von RASCHIG aufgestellte „Substanzformel" SO_5NH_2 1906 von LUNGE und BERL[22]) übernommen. Im einzelnen gingen jedoch die Meinungen von RASCHIG[23]) einerseits und LUNGE-BERL[22])[24]) andererseits über die Entstehung und Wirkungsweise der „Nitrosisulfosäure" (bzw. „Sulfonitronsäure" nach LUNGE-BERL[22])) weit auseinander. In die immer heftiger werdenden Auseinandersetzungen zwischen RASCHIG[23])[25]), LUNGE-BERL[22])[26])[27])[28]) und anderen[24])[29])[30]) griff 1910 MANCHOT[31]) mit der wohlbegründeten

---

[15]) Der entsprechende Nomenklaturvorschlag wurde erstmals von K. W. JURISCH gemacht[29]).

[16]) P. SABATIER[9])[10])[11]) sowie C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **122**, 1417, 1537 (1896).

[17]) E. FREMY, Ann. Chim. phys. [3] **15**, 452 (1845); Liebigs Ann. Chem. **56**, 336 (1845).

[18]) A. HANTZSCH u. W. SEMPLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2744 (1895).

[19]) M. TRAUTZ, Z. physik. Chem. **47**, 513 (1904).

[20]) T. HAGA, J. chem. Soc. [London] **85**, 93 (1904).

[21]) F. RASCHIG Z. angew. Chem. **18**, 1281 (1905); vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2241 (1910).

[22]) G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chem. **19**, 886 (1906).

[23]) F. RASCHIG, Z. angew. Chem. **20**, 694 (1907).

[24]) M. NEUMANN, Z. angew. Chem. **20**, 264 (1907).

[25]) F. RASCHIG, Z. angew. Chem. **23**, 2241 (1910).

[26]) G. LUNGE, Z. angew. Chem. **20**, 267 (1907).

[27]) G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chem. **20**, 1719 (1907).

[28]) E. BERL, Z. angew. Chem. **23**, 2250 (1910).

[29]) K. W. JURISCH, Chem. Industrie **33**, 137 (1910).

[30]) O. WENTZKI, Z. angew. Chem. **23**, 1707 (1910). WENTZKI teilte der blauen Säure die Formel $O\begin{<}{NO \cdot SO_3H \atop NO \cdot SO_3H}$ zu.

[31]) W. MANCHOT, Z. angew. Chem. **23**, 2113 (1910); vgl. auch **24**, 13 (1911).

Feststellung ein, daß dem farbgebenden Stoff der blauen Schwefelsäure weder die Formel von Sabatier noch die von Raschig zukommen könne. [Ebenso wie Wentzki[30]) hielt auch Manchot[32]) die Nitrosylschwefelsäure und die blaue Schwefelsäure für Nebenprodukte des Bleikammerverfahrens, die bei ungünstigen Bedingungen — Mangel an Wasser und Sauerstoff — entstehen.] Nachdem er nachgewiesen hatte, daß die vermeintlichen Kupfer- und Eisen-Salze der blauen Säure in Wirklichkeit Sulfate der Stickoxydkomplexe des Cu^{2+}- und Fe^{2+}-Ions sind[33]), und damit wesentliche Argumente Raschigs[21]) zu Fall gebracht hatte, konnte Manchot 1933 durch überzeugende Versuche (die nicht nur qualitatives Beobachtungsmaterial, sondern auch quantitativ analytische Ergebnisse erbrachten) zeigen, daß es sich im Falle der „blauen Säure" — entsprechend einer erstmals von Gurcmann[8]) geäußerten Ansicht — um ein Additionsprodukt von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure (vermutlich der Zusammensetzung $NOSO_4H \cdot NO$) handeln muß[13]), und nicht — wie Berl[12])[34])[35]) immer wieder nachzuweisen suchte — um ein Additionsprodukt von Stickoxyd an Schwefelsäure. Damit war auch die einige Jahre vorher (1930) von Hantzsch und Berger[36]) geäußerte Hypothese widerlegt, nach welcher es sich bei dem blauen Reduktionsprodukt von Nitrosylschwefelsäure um ein sogenanntes „Hydronitrosylium-Salz", $NOH^+SO_4H^-$, handeln sollte. Mit der Auffassung von Manchot-Gurcmann waren nicht nur alle Bildungsreaktionen (vgl. Abb. 4), sondern auch das chemische Verhalten der „blauen Säure" (insbesondere ihre große Zersetzlichkeit) auf das beste zu verstehen; auch die blauen Reduktionsprodukte der Nitrosylselensäure, $NOSeO_4H$[37]), und des Nitrosylperchlorates, $NOClO_4$[36]), ließen sich als Stickoxyd-Addukte dieser Verbindungen deuten. Eine Vorstellung über die Konstitution des Additionsproduktes von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure wurde von Manchot jedoch nicht mitgeteilt.

2. Stickoxyd-Nitrosyl-Komplexe

Bereits im Jahre 1909 hatte Hantzsch[38]) die Vorstellung, daß Nitrosylschwefelsäure das Hydrogensulfat des Stickoxyd-Kations (Nitrosyl-Ions), $NO^+SO_4H^-$, ist. Hätte sich Manchot diese Auffassung zu eigen gemacht, so hätte er folgerichtig zu der Erkenntnis gelangen müssen, daß die farbgebende Komponente der blauen Schwefelsäure des Bleikammerverfahrens ein Komplex aus Stickoxydmolekeln und Stickoxydkationen sein muß; denn es besitzen ja die Hydrogensulfate im allgemeinen nicht die Fähigkeit, Stickoxyd zu addieren.

---

[32]) W. Manchot, Z. angew. Chem. **25**, 1055 (1912).

[33]) W. Manchot, Liebigs Ann. Chem. **375**, 308 (1910).

[34]) E. Berl u. K. Winnacker, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 124 (1932); E. Berl, K. Winnacker u. H. H. Saenger, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 379 (1933); E. Berl, H. Hillebrandt u. K. Winnacker, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 369 (1933).

[35]) E. Berl u. K. Winnacker, Z. anorg allg. Chem. **212**, 113 (1933).

[36]) A. Hantzsch u. K. Berger, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 321 (1930).

[37]) J. Meyer u. K. Berger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 456 (1926). V. Lenher u. H. J. Methews [J. Amer. chem. Soc. **28**, 517 (1906)] beschrieben ein unbeständiges Dinitrosylsalz der Selensäure, $(NO)_2SeO_4$, von blauer Farbe; offensichtlich handelte es sich auch hier um das Stickoxyd-Addukt des Hydrogensulfates $NOSeO_4H$.

[38]) A. Hantzsch, Z. physik. Chem. **65**, 57 (1909).

Wenn die Hypothese von MANCHOT-GURCMANN richtig war, mußten alle salzartigen Nitrosylverbindungen in der Lage sein, mit Stickoxyd farbige Additionsverbindungen zu bilden. Unsere Versuche ergaben, daß sie diese Eigenschaft tatsächlich besitzen, sofern sie in einem Solvens gelöst sind, in dem sie keine solvolytische Zersetzung erleiden, die zu einer Veränderung des NO^+-Ions führt. Es ließ sich sehr eindrucksvoll zeigen[39]), daß nicht nur Lösungen von Nitrosylschwefelsäure (oder Nitrosylselensäure) in konzentrierter Schwefelsäure (oder Phosphorsäure!), sondern auch Lösungen der Nitrosylsalze der einwertigen Chlorosäuren, wie $NO^+AlCl_4^-$, $NO^+GaCl_4^-$, $NO^+InCl_4^-$, $NO^+TlCl_4^-$, $NO^+SbCl_6^-$, in flüssigem Schwefeldioxyd bereits unter Stickoxyd von Normaldruck mit zunehmender Abkühlung immer intensiver blauviolett bis rotviolett werden. (Ein Farbwechsel von blau über blauviolett bis rotviolett und karminrot bei gleichzeitiger Farbvertiefung ist auch beim Abkühlen von blauer Schwefelsäure zu beobachten.) Gesättigte Lösungen der Nitrosylsalze wurden um so tiefer farbig, je löslicher die Verbindung ist. (So nahm die Farbintensität gesättigter Lösungen von Nitrosylchlorometallaten in der Reihenfolge Thallium-, Indium-, Gallium-Aluminium-Verbindung zu. Eine Suspension des in flüssigem Schwefeldioxyd äußerst schwer löslichen Nitrosylchlorostannats(IV) blieb unter Stickoxyd völlig farblos.)

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Möglichkeit der Umwandlung der reduzierbaren Anionen $SbCl_6^-$ und $TlCl_4^-$ geschenkt. Beim Behandeln der Lösungen von $NOSbCl_6$ und $NOTlCl_4$ mit Stickoxyd von Normaldruck bei tiefen Temperaturen (−50 bis −60° C) waren tatsächlich keine Reduktionsleistungen des Stickoxyds nach

$$2\,NO + NOSbCl_6 \rightarrow 3\,NOCl + SbCl_3 \quad \text{bzw.}$$

$$2\,NO + NOTlCl_4 \rightarrow 3\,NOCl + TlCl$$

festzustellen. Die Aufnahme von Stickoxyd hörte wie in den anderen Fällen nach kurzer Zeit auf, und die Lösungen änderten auch bei langer Einwirkung von Stickoxyd ihre Farbe nicht. (Dies hätte der Fall sein müssen, wenn das Nitrosylsalz im Laufe der Zeit abgebaut worden wäre.) Nach dem Abkondensieren blieben wiederum $NOSbCl_6$ und $NOTlCl_4$ zurück. Bei höheren NO-Drucken (20 Atm.) wurden jedoch die Lösungen von $NOSbCl_6$ in dem angegebenen Sinne reduziert.

Völlig anders verlief ein Versuch mit $NOFeCl_4$ in flüssigem Schwefeldioxyd. Bei der Einwirkung von Stickoxyd schlug die tief gelbe Farbe der Lösung des Komplexsalzes nach braun um, die NO-Absorption kam nicht rasch zum Stillstand; schließlich ließ sich aus der Lösung ein Gemisch von Nitrosylchlorid und Schwefeldioxyd abkondensieren. Offensichtlich wurde die Verbindung $NOFeCl_4$ durch Stickoxyd reduziert:

$$2\,NO + NOFeCl_4 \rightarrow 2\,NOCl + FeCl_2 \cdot NO.$$

---

[39]) Über die ersten orientierenden Versuche wurde bereits berichtet [F. SEEL, B. FICKE, L. RIEHL u. E. VÖLKL, Z. Naturforschg **8b**, 607 (1953); vgl auch F. SEEL, Angew. Chem. **68**, 272 (1956)].

Auffällig war, daß bei „normalem" Reaktionsverlauf die Lösungen der Nitrosyl-Salze in flüssigem Schwefeldioxyd ebenso wie die Lösungen der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure[13]) stets nur sehr wenig Stickoxyd absorbierten. Auf Grund dieser Beobachtung war von vornherein klar, daß feste „Stickoxydnitrosylsalze" nur bei hohen Stickoxyddrucken und tiefen Temperaturen darstellbar sein konnten.

Zur Lösung dieser sehr reizvollen Aufgabe wurden zunächst $NOClO_4$, $NOSO_4H$, $NOSO_4CH_3$[40]) und $NOSeO_4H$ mehrere Tage der Einwirkung von 20 Atm. Stickoxyd ausgesetzt. Die Substanzen änderten jedoch weder bei Normaltemperatur noch bei tiefen Temperaturen ihre Farbe. Offensichtlich lagern die Nitrosylsalze der Sauerstoffsäuren unter diesen Bedingungen kein Stickoxyd an.

Es ist deshalb auch nicht überraschend, daß durch doppelte Umsetzung, d. h. Fällung, aus den Lösungen der Stickoxyd-nitrosyl-chlorometallate in flüssigem Schwefeldioxyd Stickoxyd-nitrosylsalze der Sauerstoffsäuren nicht erhalten werden können: Eine Umsetzung mit Tetramethylammonium-perchlorat ergab farbloses Nitrosylperchlorat.

Ein erster Hinweis auf die Existenz fester „Lösungen" von Stickoxyd in Nitrosylchlorometallaten fand sich bei der Umsetzung einer Lösung von $NOAlCl_4$ in Nitrosylchlorid mit Stickoxyd[41]). In der flüssigen Phase kann der Farbwechsel infolge der starken Eigenfärbung des Nitrosylchlorids nur sehr schlecht beobachtet werden; jedoch entstand durch Einfrieren eine feste Masse, die im Gegensatz zum rein gelben festen Nitrosylchlorid intensiv karminrot war. Schließlich ließen sich alle festen Nitrosylchlorometallate bei höheren Stickoxyddrucken mehr oder minder deutlich in Stickoxyd-nitrosylsalze umwandeln. Festes $NOAlCl_4$ färbte sich unter 20 Atm. Stickoxyddruck bereits bei Normaltemperatur schwach blaugrau. Bei $-80°$ C wurde das Pulver blauviolett, bei $-180°$ C intensiv rot. Fast ebenso ausgeprägt wie die Aluminiumverbindung zeigte $NOGaCl_4$ den Farbwechsel: bei $-80°$ wurde die Verbindung blaurot, bei $-180°$ C intensiv rot. $NOInCl_4$ zeigte die Farberscheinung (rot) erst bei der Temperatur der flüssigen Luft; $NOTlCl_4$ wurde bei $-80°$ und unter 20 Atm. NO-Druck rot, bei $-180°$ C tief rot.

Ähnlich — wenngleich etwas widerstandsfähiger — verhielt sich auch die feste Verbindung gegenüber Stickoxyd von 20 Atm.: bei $-80°$ zeigte eine schwache Rosafärbung die beginnende Stickoxydaufnahme an und bei $-180°$ wurde die rote Farbe sehr deutlich. Festes $NOSbCl_6$ gab bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine rote Anlagerungsverbindung,

[40]) F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 190 (1953).

[41]) Eine unter Stickoxyddruck befindliche Lösung von $NOAlCl_4$ in NOCl erhält man sehr einfach, indem man in einem starkwandigen Glasrohr Aluminiumspäne mit überschüssigem Nitrosylchlorid umsetzt: $Al + 4\,NOCl \rightarrow NOAlCl_4 + 3\,NO$.

bei Normaltemperatur trat jedoch (infolge des hohen Stickoxyddruckes) die bereits erwähnte Reduktion ein.

Aus der Intensität der beobachteten Verfärbungen im Vergleich zur Tiefe der Farbe der Lösungen von Stickoxyd-nitrosylsalzen war in allen Fällen zu schließen, daß die Umsetzungen keineswegs quantitativ verlaufen waren, sondern in noch geringerem Maße als in Lösung. Augenscheinlich hemmt die Notwendigkeit der Ausweitung des Gitters der festen Nitrosylsalze die Einlagerung von Stickoxyd weit stärker als der durch die Vergrößerung der NO^+-Ionen in Lösungen verursachte Verlust an Solvatationsenergie.

Nachdem erkannt war, daß die Stickoxyd-Addition eine charakteristische Reaktion des NO^+-Ions ist, lag es nahe, diese Umsetzung auch als analytische Nachweisreaktion einzusetzen. Frankland und Farmer[42]) beobachteten, daß ebenso wie Überchlorsäure und Schwefelsäure auch hochkonzentrierte Phosphorsäure in beträchtlichem Ausmaß „nitrose Gase" aufnimmt. Vermutlich werden hierbei die Nitrosylsalze kondensierter Phosphorsäuren gebildet. (Ein Nitrosylsalz der Monophosphorsäure ist nicht bekannt.) Daß diese Auffassung richtig ist, ergab die Stickoxydreaktion: Eine gesättigte Lösung von Distickstofftrioxyd in (analytisch) 99,2proz. Phosphorsäure wurde beim Schütteln unter Stickoxyd ebenso wie eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Phosphorsäure violettstichig blau. Auch durch Reduktionsmittel, wie Methanol und Ameisensäure, konnte die „Nitrosylphosphorsäure" in „blaue Phosphorsäure" umgewandelt werden.

Auf diese Weise konnte auch rasch das Rätsel des „violetten Fluorwasserstoffs" gelöst werden, der (gemeinsam mit Riehl[43])) erstmals beim Eintragen von Nitrit in ein flüssiges Gemisch von Fluorwasserstoff und Schwefeldioxyd beobachtet wurde. Aus Lösungen von Nitrosylfluorid, Distickstofftrioxyd oder Alkalimetallnitrit in flüssigem Fluorwasserstoff läßt sich durch Überchlorsäure (selbst in der handelsüblichen, wasserhaltigen Form der 70proz. Säure) Nitrosylperchlorat ausfällen, womit bewiesen ist, daß alle diese Lösungen Stickoxydkationen — stofflich gesehen salzartiges Nitrosylhydrogenfluorid, $NO^+F(HF)_n^-$ — enthalten:

$$NOF + HF \rightarrow NO^+F(HF)^-$$

$$N_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,NO^+F(HF)^- + OH_3^+F(HF)^-$$

$$NO_2^-K^+ + 6\,HF \rightarrow NO^+F(HF)^- + OH_3^+F(HF)^- + K^+F(HF)^-.$$

---

[42]) P. F. Frankland u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. [London] **79**, 1356 (1901).
[43]) Unveröffentlicht.

Im Einklang mit dieser Auffassung steht, daß diese Lösungen bei Einwirkung von Stickoxyd „violetten Fluorwasserstoff", das Analogon der blauen oder violetten Schwefelsäure ergeben. Am einfachsten läßt sich violetter Fluorwasserstoff durch Einleiten von nitrosen Gasen mit Stickoxyd-Überschuß in flüssigen Fluorwasserstoff darstellen, entsprechend einer gleichartigen Umsetzung in Schwefelsäure, die zu blauer Schwefelsäure führt. Die Bildung von violettem Fluorwasserstoff durch Einwirkung von flüssigem $HF-SO_2$-Gemisch auf Nitrit entspricht der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure zu Stickoxydnitrosylhydrogensulfat durch Schwefeldioxyd (Entstehung blauer Schwefelsäure beim Bleikammerverfahren). Auch in anderer Weise zeigt sich hinsichtlich des chemischen Verhaltens die weitgehende Übereinstimmung der Lösungen von Stickoxyden und Nitriten in flüssigem Fluorwasserstoff mit Lösungen der gleichen Stoffe in konzentrierter Schwefelsäure. So läßt sich auch in flüssigem Fluorwasserstoff — natürlich ohne Bedeutung für die analytische Praxis — die Lungesche Nitrometer-Reaktion (Quecksilber-Reduktion) durchführen und hierbei das Auftreten eines tief farbigen Zwischenproduktes beobachten. Schließlich ändern die beschriebenen farbigen Lösungen in Fluorwasserstoff beim Abkühlen unter 0° C ebenso ihren Farbton von violettblau nach rotviolett und karminrot wie Lösungen von Stickoxydnitrosyl-hydrogensulfat in Schwefelsäure. Diese Versuche zeigen besonders eindrucksvoll und überzeugend, daß die Solvosysteme Fluorwasserstoff und Schwefelsäure unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet werden können.

3. Das Gleichgewicht $NO + NO^+ \rightleftarrows N_2O_2^+$

Bereits Manchot und Hansen[13]) vermuteten, daß die farbgebende Komponente der blauen Schwefelsäure die Zusammensetzung $NSO_5H \cdot NO$ hat, d. h., daß ein Mol Nitrosylschwefelsäure in der Lage ist, maximal ein Mol Stickoxyd zu addieren. Zur Bestätigung dieser Hypothese — und zur Ermittlung der Bedingungen, unter welchen eine quantitative (oder nahezu quantitative) Umsetzung zu erwarten ist — wurde versucht, die Lage des Gleichgewichtes

$$x\,NO + y\,NO^+ \rightleftarrows \text{Komplex}$$

zu ermitteln. Als Lösungsmittel für die Nitrosylschwefelsäure wurde das Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch verwendet, in dem die im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen optischen Untersuchungen ausgeführt wurden.

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Komplexbildungsreaktion findet man zunächst

$$K = \frac{c_{Komplex}}{p_{NO}{}^{x}\, c_{NO^+}{}^{y}} \cdot \frac{\gamma_{Komplex}}{\gamma_{NO^+}{}^{y}}$$

und hieraus, wenn die Anfangskonzentration der Nitrosylschwefelsäure $= C_{NSO_5H}$ gesetzt wird:

$$c_{Komplex} = K \frac{\gamma_{NO^+}{}^{y}}{\gamma_{Komplex}} p_{NO}{}^{x} (C_{NSO_5H} - y\, c_{Komplex}).$$

Für den einfachsten Fall, $x = y = 1$[44]), bei Vernachlässigung des Quotienten der Aktivitätskoeffizienten und unter der Annahme, daß K klein ist, (d. h. daß das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt) ergibt sich weiterhin die einfache Beziehung:

$$c_{Komplex} = K \cdot p_{NO} \cdot C_{NSO_5H}.$$

Sofern diese Annahmen zulässig waren, mußte also die Farbintensität der Lösungen bei konstanter Konzentration der eingesetzten Nitrosylschwefelsäure proportional dem Stickoxyd-Druck und bei konstantem Gasdruck proportional der Konzentration der Nitrosylverbindung sein. Aus Abb. 1a ist ersichtlich, daß ersteres im Druckbereich von 250 bis 750 Torr und im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 1,8 Mol NSO_5H/l tatsächlich der Fall ist. (Gemessen wurde die Extinktion der Lösung bei 1 cm Schichtdicke im Absorptionsmaximum der Wellenlänge 580 mμ.) Auch die zweite Voraussetzung ist bei Konzentrationswerten bis zu 1 Mol NSO_5H/l erfüllt (vgl. Abb. 1b). Lediglich bei höheren Konzentrations-

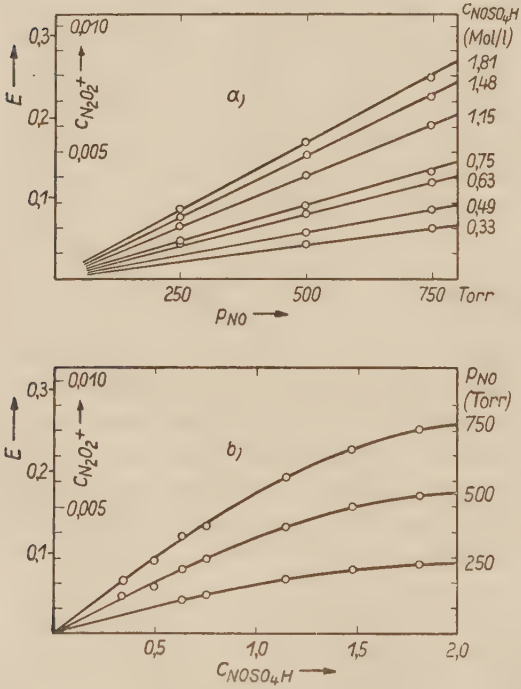

Abb. 1a und 1b. Abhängigkeit der Farbintensität von blauer Schwefelsäure vom Stickoxyd-Druck und der Nitrosylschwefelsäure-Konzentration bei 20° C

[44]) Vgl. auch W. Manchot u. H. Hansen[13]).

werten ist die Stickoxydaufnahme geringer als vorauszusehen ist. Es ist möglich, daß dies auf eine Assoziation der dissoziierten Nitrosylschwefelsäure zu einer „Molekelform" $ONOSO_3H$ zurückzuführen ist. Jedenfalls scheint jedoch auf Grund der in den Abb. 1a und 1b graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sicher, daß die Äquivalenzzahlen x und y = 1 zu setzen sind.

Durch Bestimmung der physikalischen Löslichkeit von Stickoxyd im Lösungsmittel ($= 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei 20° C) und der Löslichkeit von Stickoxyd in Nitrosylschwefelsäure-Lösungen konnten die zu bestimmten Extinktionswerten gehörenden Werte von $c_{N_2O_2^+}$ ermittelt werden (vgl. Abb. 2). Aus den damit zugänglichen Werten für c_{NO^+}, $c_{N_2O_2^+}$ und p_{NO} konnte schließlich die Bildungskonstante des $N_2O_2^+$-Ions in dem gewählten Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden (vgl. Tab. 2!). Es ergab sich, daß die Gleichgewichtskonstante im Bereich von 0 bis +20° C von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Aus dem K-Wert läßt sich errechnen, daß für eine 10proz. Umsetzung ein Stickoxyd-Druck von 21 Atm., für eine 50proz. ein Druck von 185 Atm. notwendig ist. ($p_{NO} = \alpha/K\,(1-\alpha)$.) In einer 1-molaren Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch lösen sich 20% des aufgenommenen Stickoxyds „physikalisch", 80% „chemisch" in Form des $N_2O_2^+$-Ions.

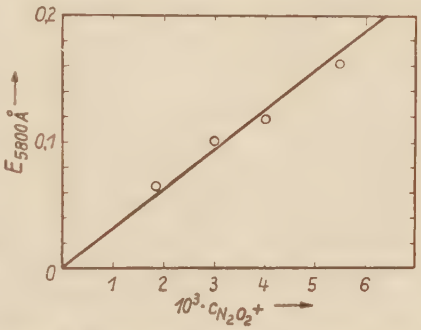

Abb. 2. Extinktion von Lösungen der Stickoxyd-Nitrosylschwefelsäure bei 1 cm Schichtdicke

Auch die Lösungen von Nitrosylchlorometallaten in flüssigem Schwefeldioxyd absorbieren bei „normalem" Reaktionsverlauf nur sehr wenig Stickoxyd. So wurde von einer etwa 1,13-molaren Lösung von $NOAlCl_4$ in flüssigem Schwefeldioxyd von −75° C bei 660 Torr NO-Druck nur 3,75 ml = 0,015 Mol NO/l Lösung aufgenommen entsprechend einem Stoffumsatz von <1,3%. (Die Lösungsfarbe war hierbei jedoch bereits tief violett.)

Interessant ist, daß die durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure-Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure entstehenden Lösungen von Stickoxyd-nitrosyl-hydrogensulfat sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden. Schüttelversuche unter aufgepreßtem Stickoxyd ergaben, daß die Stickoxyd-nitrosylsalz-Konzentration in derartigen, unter normalem Luftdruck hergestellten Lösungen

Tabelle 2

Zahlenangaben zur Lage des Gleichgewichtes $NO + NO^+ \rightleftarrows N_2O_2^+$

Temp. °C	C_{NOSO_4H} Mol/l	p_{NO} Torr	E_{580}	$10^3\, c_{N_2O_2^+}$ Mol/l	c_{NO^+} Mol/l	Stoff-umsatz in %	10^3 K	Atm. Mittel-wert
	0,334	500	0,044	1,42	0,333	0,43	6,5	
		750	0,064	2,05	0,332	0,69	6,2	
	0,491	500	0,060	1,82	0,489	0,37	5,6	
		750	0,089	2,84	0,488	0,58	5,9	
	0,632	250	0,041	1,34	0,631	0,21	6,5	
		500	0,081	2,58	0,629	0,41	6,2	
		750	0,122	3,90	0,628	0,62	6,3	
	0,752	250	0,046	1,48	0,751	0,20	6,0	5,9
+20		500	0,092	2,93	0,749	0,39	5,9	
		750	0,134	4,30	0,748	0,57	5,9	
	1,146	250	0,666	2,10	1,144	0,18	5,6	
		500	0,131	4,20	1,142	0,37	5,6	
		750	0,195	6,22	1,140	0,54	5,6	
	1,480	250	0,080	2,55	1,477	0,17	5,3	
		500	0,156	4,99	1,475	0,30	5,2	
		750	0,231	7,37	1,473	0,50	5,1	
	1,810	250	0,087	2,77	1,807	0,15	4,6	
		500	0,171	5,47	1,805	0,30	4,6	
		750	0,254	8,10	1,805	0,45	4,6	
	0,621	250	0,036	1,17	0,620	0,19	5,6	
+10		500	0,074	2,35	0,619	0,38	5,6	5,7
		750	0,114	3,62	0,617	0,58	5,8	
	0,621	250	0,037	1,20	0,620	0,19	5,9	
−3,5		500	0,077	2,48	0,619	0,40	6,1	6,1
		750	0,120	3,82	0,617	0,62	6,3	

einem Gleichgewichtsdruck von 6 bis 10 Atm. Stickoxyd entsprechen kann. Diese Übersättigungserscheinung beruht wohl darauf, daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit den Druck in sehr kleinen Gasblasen gegenüber dem Außendruck beträchtlich erhöht. Man versteht damit, daß sich sehr tieffarbige instabile Lösungen von $N_2O_2^+SO_4H$ besonders leicht in syrupöser Phosphorsäure erhalten lassen. Die bei Normaldruck durch Reduktion hergestellten Lösungen von Stickoxydnitrosylsalzen werden beim Einleiten beliebiger Gase — auch von Stickoxyd — durch Aufhebung der Übersättigung rasch entfärbt. Die Übersättigungserscheinung ist auch der Grund dafür, daß sich Lösungen

von blauer Schwefelsäure in offenen Reagenzgläsern herstellen lassen. Die Lösungen von Stickoxyd-nitrosylsalzen in flüssigem Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff zeigen die Luftempfindlichkeit von Radikal-Lösungen.

Durch Extinktionsmessungen im Absorptionsmaximum des sichtbaren Spektralgebietes wurde auch das Problem der Stabilität des $N_2O_2^+$-Ions in wasserhaltiger Schwefelsäure untersucht. Hierbei ergab sich, daß bei gleichbleibendem Stickoxyd-Druck und gleichbleibender Konzentration der Nitrosylschwefelsäure der Wassergehalt der Schwefelsäure auf die Farbintensität der Lösungen einen erheblichen Einfluß hat (vgl. Abb. 3). Es konnte kein Konzentrationsintervall gefunden werden, innerhalb dessen die Farbintensität der Lösungen vom Wassergehalt unabhängig war. Lösungen mit einem Gehalt von 97,5% H_2SO_4 verblaßten unter Stickstoff langsam, Lösungen in 100proz. Schwefelsäure sehr rasch. In derartig wasserarmen Lösungen kommt die Oxydationswirkung von Schwefelsäure auf Stickoxyd bzw. $N_2O_2^+$ zur Geltung[44]).

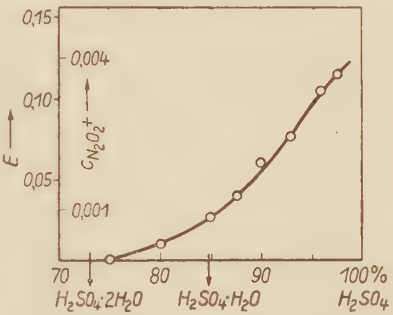

Abb. 3. Beeinflussung der Farbintensität von blauer Schwefelsäure durch den Wassergehalt ($c_{NOSO_4H} = 0{,}23$ Mol/l, $p_{NO} = 750$ Torr)

Sehr auffällig ist, daß die Farbaufhellung der blauen Schwefelsäure bereits innerhalb des kinetisch[45]) und optisch[46]) ermittelten Existenzbereiches des Stickoxydkations in konzentrierten Schwefelsäuren (>80 Gew.-% H_2SO_4) erfolgt. Wir schließen hieraus, daß die bei Zusatz von Wasser eintretende Farbaufhellung zunächst durch den Vorgang

$$NO^+ \cdot SO_4H_2 + OH_2 \rightarrow NO^+ \cdot OH_2 + SO_4H_2$$

und erst später durch die Protolyse des $NO \cdot OH_2^+$-Ions zu salpetriger Säure (Hydrolyse von $NOSO_4H$!),

$$NO \cdot OH_2^+ \rightarrow H^+ + NO_2H \; (\rightarrow N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2)$$

veranlaßt wird. Mit dieser Hypothese steht in Einklang, daß N_2O_3 und NO_2 erst zu beobachten sind, wenn die Farbe des $N_2O_2^+$-Ions völlig verschwunden ist (vgl. Tab. 3).

Nach Aufklärung dee Konstitution des farbigen Bestandteiles der blauen Schwefelsäure lassen sich die im ersten Abschnitt erwähnten Bildungsweisen durch das in Abb. 4 aufgezeichnete Schema darstellen. (Es gilt gleichzeitig für die Bildungsweisen des „violetten Fluorwasserstoffs", wenn H_2F_2 an Stelle von H_2SO_4 gesetzt wird.)

---

[45]) A. Maschka, Mh. Chem. **84**, 872 (1953).

[46]) N. S. Bayliss u. D. W. Watts, Chem. and Ind. **1955**, 1353.

Tabelle 3

Farbänderung von blauer bzw. roter Schwefelsäure unter hohem Stickoxyddruck (p_{NO} = 20 Atm.) bei Wasserzusatz. (c_{NOSO_4H} = 1,0 Mol/l)

$H_2SO_4 : H_2O$	Gew.-% H_2SO_4	Farbe der Lösung bei —20° C	Farbe der Lösung bei —80° C
1:1	84,5	blau	tief rot
1:2	73,1	schwach blau	rot
1:3	64,5	schwach blaustichig	rosa
1:4	57,7	grün	grünblau

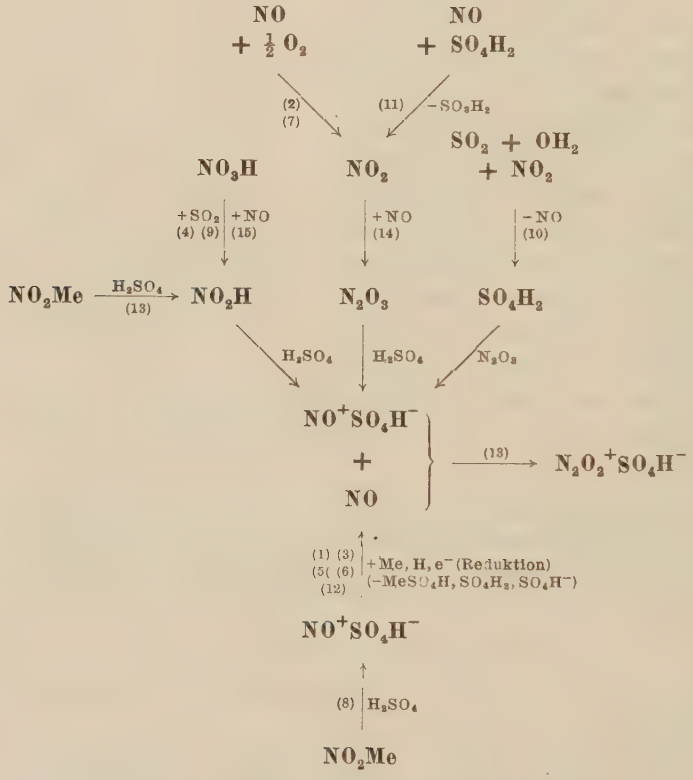

Abb. 4. Bildungsreaktionen des Stickoxydnitrosyl-hydrogensulfats

4. Die Lichtabsorption der Lösungen von Stickoxyd—Nitrosyl-Salzen

Zum Beweise der Identität der farbgebenden Atomgruppe und im Hinblick auf die auffallende Farbänderung von blau nach karminrot, welche alle Lösungen von Stickoxydnitrosylsalzen beim Abkühlen im Temperaturbereich von etwa —20 bis —90° C zeigen, wurden derartige Lösungen im sichtbaren Spektralbereich optisch untersucht. Es ergab

sich, daß Stickoxyd-Nitrosylschwefelsäure und Stickoxyd-Nitrosylselensäure sowohl in Schwefelsäure als auch Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischungen eine breite Absorptionsbande mit einem bei Normaltemperatur bei 5800 Å liegenden Maximum (log $\varepsilon = 1{,}5$) besitzen. Die gleiche Bande läßt sich auch im Falle der blauen Lösungen feststellen, welche durch Reduktion einer Lösung von Stickoxyden in Phosphorsäure entstehen (vgl. Abb. 5a, b). Offensichtlich ist die farbgebende Atomgruppe in allen Fällen die gleiche.

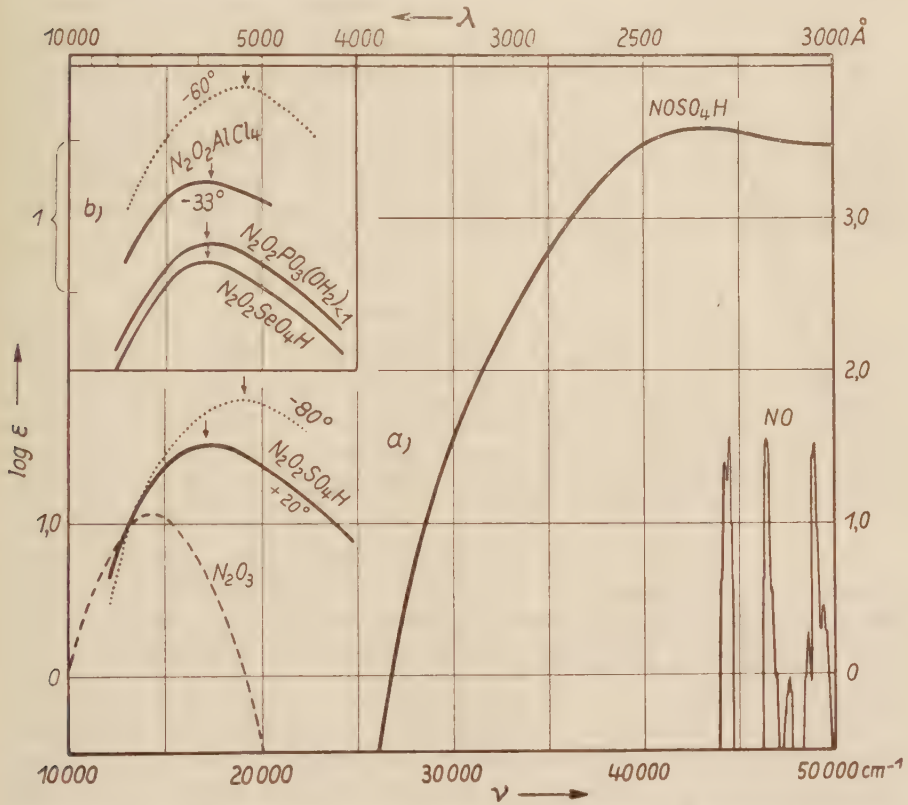

Abb. 5a und 5b. Lichtabsorption von Stickoxyd-Nitrosylsalzen, Nitrosylschwefelsäure, Stickoxyd und Distickstofftrioxyd

In Abb. 6 sind die innerhalb des Temperaturbereiches von +20 bis −80° C gefundenen log ε-Kurven einer Lösung von Stickoxyd-Nitrosylschwefelsäure aufgezeichnet, welche durch Schütteln einer 1-molaren Lösung von Nitrosylschwefelsäure in einem Gemisch von 4 Gewichtsteilen 94,3proz. Schwefelsäure und 1 Teil 83,4proz. Phosphorsäure unter Stickoxyd von 1 Atm. hergestellt worden war. (Eine der-

artige Lösung kristallisierte selbst bei −85° C noch nicht aus.) Aus den Kurvenzügen ist zu ersehen, daß beim Abkühlen der Lösung von Normaltemperatur auf −20° der molare Extinktionskoeffizient zunächst stark ansteigt, ohne daß sich das Maximum der Bande wesentlich verschiebt. Bei weiterem Abkühlen findet eine Verlagerung des Maximums nach dem violetten Teil des Spektrums statt (die bei −80° noch nicht völlig abgeschlossen sein dürfte); gleichzeitig steigt die Extinktion weiterhin an. Die starke Verschiebung der Absorptionsbande und die Erhöhung des Extinktionskoeffizienten begründen die qualitative Beobachtung hinsichtlich der Änderung des Farbtones und der Erhöhung der Farbintensität beim Abkühlen von blauer Schwefelsäure, die bereits MANCHOT[13]) beschrieben hat. Die Andeutung eines isosbestischen Punktes bei 7000 Å im absteigenden Ast der Kurvenzüge leitet zu der Auffassung, daß der Farbwechsel auf die Verlagerung eines Gleichgewichtes zwischen einer blauen und einer roten Form des $N_2O_2^+$-Ions zurückzuführen ist. (Aus der nach oben fehlenden Konvergenz der Kurvenzüge ist zu schließen, daß das Gleichgewicht selbst bei −80° C noch nicht völlig auf seiten der roten Form liegt.)

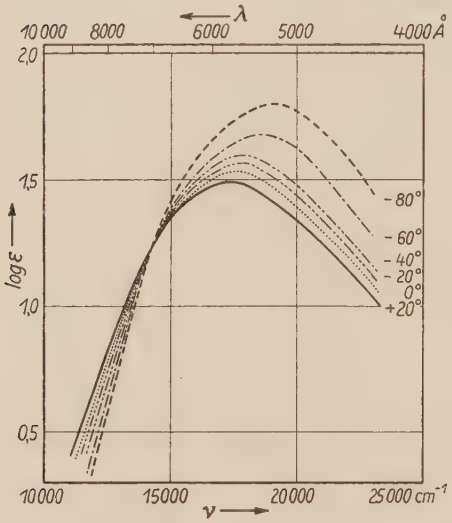

Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption von Stickoxyd-Nitrosylschwefelsäure

Auch die Lösungen von $N_2O_2^+AlCl_4$ in flüssigem Schwefeldioxyd zeigten die breite Absorptionsbande, die für die blaue Schwefelsäure charakteristisch ist. Wiederum verschob sich ihr Maximum bei Erniedrigung der Temperatur nach violett. Bei −33° C wurde Licht der Wellenlänge 5800 Å am stärksten absorbiert, bei −60° die Wellenlänge 5250Å. (Stickoxyd-nitrosylschwefelsäure absorbiert in Schwefelsäure/Phosphorsäure bei diesen Temperaturen Licht der Wellenlängen 5600 bzw. 5400 Å am stärksten. Ein geringer Einfluß des Lösungsmittels und der Gegenionen auf die Lichtabsorption des $N_2O_2^+$-Ions ist also feststellbar.)

Es ist sehr überraschend, daß durch den Aggregatzustand und die verschiedenartigsten Lösungsmittel (H_2SO_4, H_3PO_4, SO_2, HF) die Licht-

absorption der Stickoxydnitrosylsalze kaum beeinflußt wird, sofern sich die Temperatur nicht ändert. Dies deutet darauf hin, daß die Molekelgestalt der beiden Formen des $N_2O_2^+$-Ions die gleiche ist. Die beiden Isomeren entsprechen wohl dem Grundzustand des Systems (Dublettzustand) und einem thermisch leicht anregbaren höheren Elektronenzustand (Quartettzustand)[47]. Im Einklang mit dieser Vorstellung steht, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren nur durch sehr große Temperaturänderungen beeinflußt werden kann.

In Abb. 5a sind weiterhin die log ε-Kurven des gasförmigen Stickoxyds, einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und einer Lösung von Distickstofftrioxyd in einem Gemisch von 3 Volumteilen Äther und 7 Volumteilen Tetrachloräthan aufgezeichnet. Man erkennt, daß die N_2O_3-Bande eine wesentlich andere Lage hat als die $N_2O_2^+$-Bande. (Dies kommt auch bereits in dem Farbton zum Ausdruck: Distickstofftrioxyd ist rein blau, Stickoxydnitrosylsalzlösungen sind bei Raumtemperatur violettstichig blau.) Die N_2O_3-Bande ist wesentlich schmäler als die $N_2O_2^+$-Bande; das Maximum der ersteren (log $\varepsilon = 1{,}07$) liegt bei 6950 Å. Vor allem fehlt im Falle von N_2O_3 die starke Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption.

Experimentelles

a) Ausgangssubstanzen

Die folgenden Nitrosylverbindungen und Stickstoffoxyde wurden nach in der Literatur angegebenen Vorschriften in Ganzglasapparaturen dargestellt und in Mengen von 0,3 bis 0,5 g in Kugelampullen abgefüllt: $NOCl$[48]), $NOSO_4H$[48]), $NOSO_4CH_3$[49]), $NOSeO_4H$[50]), $NOClO_4$[51]), $NOAlCl_4$[52]), $NOGaCl_4$[53]), $NOInCl_4$[53]), $NOTlCl_4$[53]) $NOSbCl_6$[54]), $(NO)_2SnCl_6$[54]), N_2O_3[48]), N_2O_4[55]). Stickoxyd wurde aus geschmolzenem Natriumnitrit

[47]) Leider war es bis jetzt nicht möglich, die großen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich einer magnetochemischen Untersuchung der Lösungen von Stickoxyd-Nitrosylsalzen entgegenstellen. Diese Schwierigkeiten ergeben sich vor allem aus der sehr ungünstigen Lage des Bildungsgleichgewichtes des $N_2O_2^+$-Ions. Konzentriertere Lösungen können nur bei sehr hohen Stickoxyddrucken erhalten werden, es ist sehr schwierig, die wahre Konzentration an $N_2O_2^+$ zu bestimmen, und vor allem ist störend, daß die physikalische Löslichkeit des Stickoxyds vergleichsweise hoch ist. Apparative Anordnungen, die geeignet erscheinen, ermöglichen wiederum nicht die Untersuchung bei tieferen Temperaturen Wir hoffen jedoch, daß uns eine noch tiefer gehende Kenntnis des Stoffgebietes geeignete Objekte für die magnetochemische Untersuchung liefern wird.

[48]) Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, herausgeg. von G. Brauer, Stuttgart 1954.

[49]) F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 190 (1953).

[50]) J. Meyer u. W. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1032 (1922).

[51]) K. A. Hofmann u. A. Zedwitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2031 (1909).

[52]) H. Gerding u. H. Houtgraf, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 21 (1953)

[53]) J. R. Partington u. A. L. Whynes, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1952.

[54]) F. Seel u. Th. Gössl, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 257 (1950). In entsprechender Weise wurde auch $(NO)_2SnCl_6$ aus $NOCl$ und $SnCl_4$ gewonnen.

[55]) A. Klemenc, Reindarstellung von Gasen, 2. Aufl., Wien 1948, S. 208.

und halbkonzentrierter Schwefelsäure, der Eisen(II)-sulfat zugesetzt worden war, in einem Kippschen Apparat hergestellt[56]), durch Waschflaschen mit konzentrierter Kalilauge und Schwefelsäure geleitet, in einer Vakuumapparatur fraktioniert destilliert und in Vorratskolben aufbewahrt.

Optisch reine, 95proz. Schwefelsäure wurde durch mehrfache Destillation im Wasserstrahlvakuum in einer Apparatur erhalten, deren Schliffe mit Metaphosphorsäure gedichtet worden waren. (Durch Verdünnen mit Wasser oder Zugabe von rauchender Schwefelsäure konnten hieraus Schwefelsäuren bestimmten Wassergehaltes erhalten werden.) Phosphorsäure stand als 84,5proz. Lösung zur Verfügung. Aus dieser konnte bei 80° und 1 Torr soviel Wasser abdestilliert werden, daß eine 99,2proz. Säure entstand.

Fluorwasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, mittels einer Kondensationsvorrichtung aus Kupfer verflüssigt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt. (Da bei den beschriebenen Umsetzungen mit Distickstofftrioxyd und Nitrit ohnehin Wasser entstand, wurde auf eine besondere Trocknung verzichtet.) Die zur Beschickung des optischen Kryostaten benötigten verflüssigten Gase standen ebenfalls zum Teil in Stahlflaschen zur Verfügung (SO_2, NH_3, HCl), zum andern Teil wurden sie nach üblichen Methoden (H_2S aus Natriumsulfid) HBr aus Brom und feuchtem Phosphor bzw. Tetralin) dargestellt.

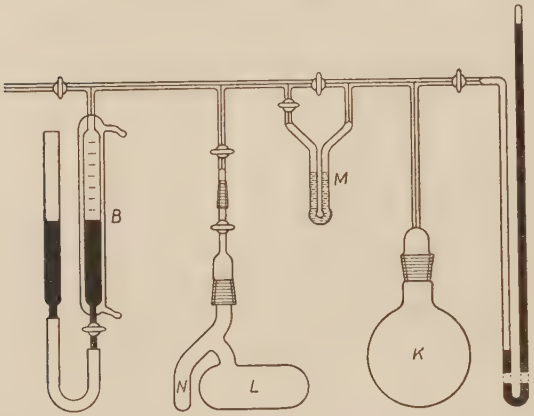

Abb. 7. Anordnung zur Bestimmung der Löslichkeit von Stickoxyd im Lösungsmittel und in Lösungen von Nitrosylschwefelsäure. K Vorratskolben für Stickoxyd, L Behälter für das Lösungsmittel, N Behälter für die zu lösende feste Substanz, M Manometer mit konzentrierter Schwefelsäure, B Meßbürette mit Temperiermantel. (Nicht gezeichnet ist der Thermostat, in den die Teile N, L und K eintauchen)

b) Apparatives

Die Versuche waren im Hinblick auf die apparative Technik anspruchsvoll. Einige der verwendeten Anordnungen sind in den Abb. 7 bis 9 aufgezeichnet und kurz erläutert. Apparateteile, die mit flüssigem Fluorwasserstoff in Berührung kamen, bestanden aus Quarz, Polyäthylen oder Polytrifluorchloräthylen („Hostaflon").

c) Bemerkungen zur Versuchsdurchführung und Ausführung

Der für die optischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen konstruierte Kryostat enthielt als Badflüssigkeiten SO_2, NH_3, H_2S, HBr und HCl. Die in Abb. 6 angegebenen Meßwerte für −20, −40, −60 und −80° C wurden aus den bei 0, −10, −33,4, −60,4, −67 und −85° C (Siedepunkte der verflüssigten Gase) erhaltenen Meßwerten graphisch interpoliert. (Die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen wurden mittels eines Unicam-Spektralphotometers 600 gemessen.) Die Konzentration der eingesetzten Lösungen von Stickoxyd-Nitrosylschwefelsäure wurde stets bei +20°

[56]) W. C. Fernelius, Inorganic Synthesis Bd. II, New York, S. 126.

auf optischem Wege bestimmt. Im Falle der Lösungen von Stickoxyd-Nitrosylselensäure, -Nitrosylphosphorsäure und -Nitrosylchloroaluminat wurde auf die sehr zeitraubende Konzentrationsbestimmung verzichtet.

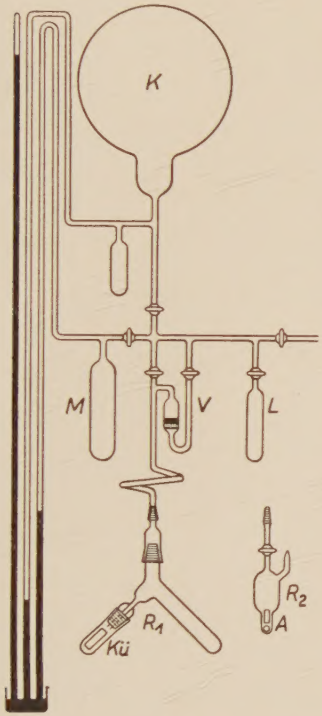

Abb. 8. Apparatur zur Herstellung und Untersuchung von Stickoxydnitrosylsalz-Lösungen. K Vorratskolben für Stickoxyd, M Meßvolumen, V Quecksilberventil, L Gefäß für Lösungsmittel (SO_2), R_1 Reaktionsgefäß zur Herstellung (stabiler) Lösungen für optische Untersuchungen (Kü Küvette), R_2 Reaktionsgefäß für qualitative Untersuchungen, A Ampulle mit Zerschläger

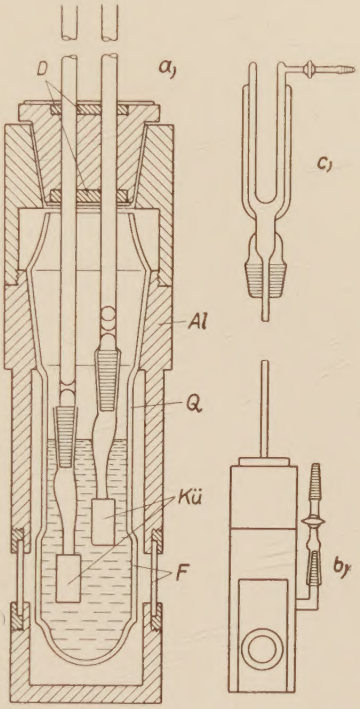

Abb. 9. Kryostat für optische Untersuchungen im sichtbaren Spektralgebiet bei tiefen Temperaturen. a) Schnitt (Al Aluminiummantel, Q Einsatzgefäß aus Quarz, F Quarzfenster, Kü verschiebbare Küvetten, D Dichtungsplatten), b) Vorderansicht, c) Vorrichtung zum Einkondensieren von flüssigen Gasen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsbeihilfen, welche die Anschaffung von Apparaten ermöglichten.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1957.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Jährlich erscheinen 6 Bände mit je 6 Heften. Bezugspreis pro Band DM 24.— zuzügl. Postgebühren